

# ORGANIC INSULATING FILM MATERIAL, ITS MANUFACTURING METHOD, FORMING METHOD OF ORGANIC INSULATING FILM AND SEMICONDUCTOR WHERE ORGANIC INSULATING FILM IS INSTALLED

Publication number: JP2001332542

Publication date: 2001-11-30

Inventor: SUZUKI KATSUMI; FUKUYAMA SHUNICHI; NAKADA YOSHIHIRO

Applicant: FUJITSU LTD

Classification:

- international: C08G65/34; C09D5/25; C09D171/08; H01B3/42; H01L21/312; H01L21/768; H01L23/522; C08G65/00; C09D5/25; C09D171/00; H01B3/42; H01L21/02; H01L21/70; H01L23/52; (IPC1-7): H01L21/312; C08G65/34; C09D5/25; C09D171/08; H01B3/42; H01L21/768

- European:

Application number: JP20000154515 20000525

Priority number(s): JP20000154515 20000525

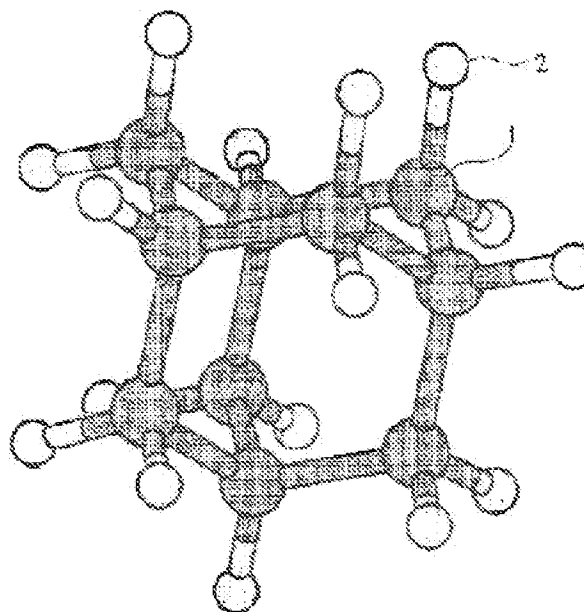
Report a data error here

## Abstract of JP2001332542

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an insulating film material whose dielectric constant is low, whose heat resistance is high and which is superior in barrier property against the diffusion of CU on an organic insulating film material, the manufacturing method, the forming method of an organic insulating film, and a semiconductor device where the organic insulating film is installed.

**SOLUTION:** The insulating film forming material constituted of polyadamantane ether constituted by bonding adamantane rings through oxygen, especially, polyadamantane ether whose weight average molecule quantity is 1000 to 500,000 is used.

アダマンタンの分子構造を示す図



1: 炭素原子  
2: 水素原子

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-332542

(P2001-332542A)

(43)公開日 平成13年11月30日(2001.11.30)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | 子-マント* (参考) |
|--------------------------|------|----------------|-------------|
| H 0 1 L 21/312           |      | H 0 1 L 21/312 | A 4 J 0 0 5 |
| C 0 8 G 65/34            |      | C 0 8 G 65/34  | 4 J 0 3 8   |
| C 0 9 D 5/25             |      | C 0 9 D 5/25   | 5 F 0 3 3   |
| 171/08                   |      | 171/08         | 5 F 0 5 8   |
| H 0 1 B 3/42             |      | H 0 1 B 3/42   | G 5 G 3 0 5 |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-154515(P2000-154515)

(22)出願日 平成12年5月25日(2000.5.25)

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72)発明者 鈴木 克己

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 福山 俊一

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100105337

弁理士 眞鍋 謙 (外3名)

最終頁に続く

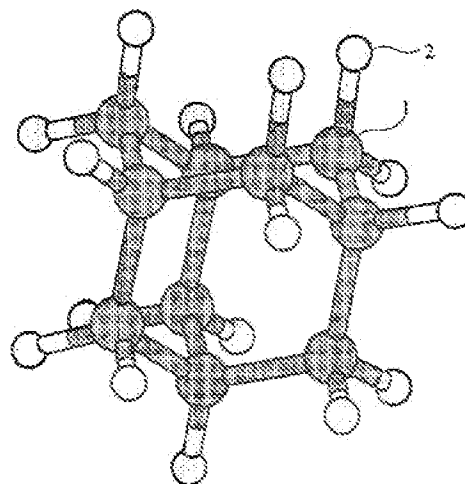
(54)【発明の名称】 有機絶縁膜材料、その製造方法、有機絶縁膜の形成方法、及び、有機絶縁膜を設けた半導体装置

(57)【要約】

【課題】 有機絶縁膜材料、その製造方法、有機絶縁膜の形成方法、及び、有機絶縁膜を設けた半導体装置に関し、低誘電率で耐熱性が高く、且つ、Cuの拡散に対するバリア性に優れた絶縁膜材料を提供する。

【解決手段】 アダマンタン環同士を酸素を介して結合して構成されるポリアダマンタンエーテル、特に、重量平均分子量が1000以上50000以下であるポリアダマンタンエーテルからなる絶縁膜形成材料を用いる。

アダマンタンの分子構造を示す図



1: 炭素原子

2: 水素原子

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アダマンタン環同士を酸素を介して結合して構成されるポリアダマンタンエーテルからなることを特徴とする有機絶縁膜材料。

【請求項2】 上記ポリアダマンタンエーテルの重量平均分子量が、1000以上50000以下であることを特徴とする請求項1記載の有機絶縁膜材料。

【請求項3】 請求項1または2に記載の有機絶縁膜材料を用いて形成した有機絶縁膜を設けたことを特徴とする半導体装置。

【請求項4】 アダマンタンフェノール化合物をモノマとし、このモノマと酸性触媒とを含む反応溶液を加熱して脱水重合させることによってポリアダマンタンエーテルとすることを特徴とする有機絶縁膜材料の製造方法。

【請求項5】 請求項1または2に記載の有機絶縁膜材料を基板上に塗布したのち、120℃～350℃の温度で第1の熱処理を行い、次いで、酸素が100ppm以下の不活性ガス雰囲気中で、250℃～450℃の温度で第2の熱処理を行うことによって塗布被膜を硬化させることを特徴とする有機絶縁膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機絶縁膜材料、その製造方法、有機絶縁膜の形成方法、及び、有機絶縁膜を設けた半導体装置に関するものであり、特に、半導体集積回路装置の多層配線構造を構成する層間絶縁膜に適した低比誘電率で耐熱性にすぐれた絶縁材料に特徴のある有機絶縁膜材料、その製造方法、有機絶縁膜の形成方法、及び、有機絶縁膜を設けた半導体装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータからハイパフォーマンスコンピュータに至るまで、使用されている半導体デバイスの高速化は著しく、多層配線層における配線抵抗と配線間の寄生容量に起因する信号伝搬速度の低下による伝送遅延がコンピュータの演算速度を左右するようになってきている。

【0003】この様な信号伝搬速度の低下は、配線間隔が1μm以上の世代ではデバイス全体への影響が少なかったものの、半導体デバイスの高集積化に伴う配線幅及び配線間隔の微細化につれて、配線抵抗が上昇し、かつ、寄生容量が増大してくるので、ますます問題になっている。例えば、配線間隔が1μm以下ではデバイス速度への影響が大きくなり、特に、今後0.5μm以下の配線間隔で回路を形成した場合、配線間の寄生容量がデバイス速度への影響が大きくなる。

【0004】この様な配線による信号遅延Tは、配線抵抗をRとし、配線間の寄生容量をCとした場合、 $T \propto C \cdot R$

で表され、一方、寄生容量Cは、 $\epsilon_0$ を真空の誘電率、

$\epsilon_r$ を層間絶縁膜の誘電率、Sを配線層の側面積、dを配線層の間隔とした場合、

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S / d$$

で表されるため、信号遅延Tを小さくするためには、配線層間の寄生容量を増大を防止すれば良い。そのためには、配線層厚を薄くして断面積Sを小さくすれば良いが、そうすると、配線抵抗の上昇を招くため、信号遅延を解消することができなかった。

【0005】従来、この様な寄生容量に基づく信号遅延の増大を防止するために、上記の寄生容量の式のうちの $\epsilon_r$ に注目して、層間絶縁膜として低比誘電率の絶縁膜材料を用いることによって信号遅延の増大を抑制することが試みられてきた。

【0006】この様な層間絶縁膜として凝縮系である樹脂を用いた場合、層間絶縁膜の比誘電率 $\epsilon_r$ は、局所電場を考慮して、 $\alpha$ を層間絶縁膜を構成する分子の分極率、また、Nを単位体積当たりの分子数とすると、次のクラウジウス-モソッティ(Clausius-Mossotti)の式で表される。

$$(\epsilon_r - 1) / (\epsilon_r + 2) = (4\pi/3) \cdot N \cdot \alpha$$

この式を、比誘電率 $\epsilon_r$ について解き、 $\alpha$ 又はNで偏微分すれば判るように、分極率 $\alpha$ が小さいほど、また、単位体積当たりの分子数Nが小さいほど比誘電率 $\epsilon_r$ が小さくなる。

【0007】従来、半導体デバイスに最も用いられているCVD-SiO<sub>2</sub>膜の比誘電率は約4程度と高く、誘電率を小さくするために、電気陰性度の大きなフッ素を添加して分極率を小さくしたSiOF膜等の低比誘電率CVD膜の採用が検討されている。この様に、電気陰性度の大きなフッ素が含まれていると、動きやすい電子が少なくなり、小さい電場で大きな双極子を生ずることがないので分極率が低下して、比誘電率が3.3～3.5と小さくなる。しかし、このSiOF膜は吸湿性が高く、環境中の水分の吸収に伴って比誘電率が上昇するという問題がある。

【0008】一方、近年、配線の低抵抗化を行うために、Al系配線に代わってCu配線の導入が検討されているが、SiO<sub>2</sub>ベースの絶縁膜は、通電時にCuが絶縁膜中に拡散してリーク不良が生ずることが知られている。

【0009】例えば、Si-Hを含むSiO<sub>2</sub>ベースの樹脂に代表される塗布型半導体用絶縁材料は、熱処理を工夫することによって、低誘電率絶縁膜として使用できるものの、配線材料としてCuを用いた場合、Cuと接触する状態では、200℃の熱処理で簡単にCuが拡散してしまうという問題がある。

【0010】この様な問題を解決するために、比誘電率が2.5～3.0と低い値を示し、且つ、Cu拡散が生じないことが知られている有機高分子膜の使用が検討されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、有機系低誘電率材料として知られているテフロン（登録商標）系材料は、他材料との密着性が悪く、配線側部にボイドが生ずることがあり、この配線側部のボイドは多層配線構造を形成するためのピアホール開口時に、位置ずれが生じた場合に、配線層間のショートの原因となるという問題がある。

【0012】また、有機高分子膜の場合には、ガラス転移温度が200～350℃と低く、熱膨張率も大きいことから配線へのダメージが問題となる。

【0013】また、有機系低誘電率材料には耐熱性が悪いものが多く、他材料との界面へのガス放出が問題となる。即ち、有機系低誘電率材料は大気中の有機ガスを吸着するので、T<sub>a</sub>等のスパッタ工程において、加熱により吸着したガスやポリマの熱分解に伴うガスを放出するのでT<sub>a</sub>等が付着しやすくなるという問題がある。

【0014】また、Cu配線を用いる場合、Cuの拡散を防止するために、通常は誘電率の高いSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜やTa<sub>2</sub>N等の抵抗の高いバリアメタルを用いる必要があるが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を用いた場合には、絶縁膜全体の実効誘電率が上昇し高速化の妨げになるという問題があり、一方、バリアメタルを用いた場合には、配線幅を狭め、配線抵抗

\* 抗の上昇の原因となるという問題がある。

【0015】したがって、本発明は、低誘電率で耐熱性が高く、且つ、Cuの拡散に対するバリア性に優れた絶縁膜材料を提供することを目的とする。

【0016】

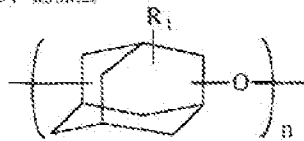
【課題を解決するための手段】ここで図1を参照して本発明における課題を解決するための手段を説明する。なお、図1はアダマンタン（C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>）の分子構造を示す図である。

図1 参照

上述の課題を解決するために、本発明においては、アダマンタン環同士を酸素を介して結合して構成されるポリアダマンタンエーテル、特に、重量平均分子量が1000以上50000以下であるポリアダマンタンエーテルからなる絶縁膜形成材料を用いることを特徴とする。

【0017】即ち、下記的一般式で表される構造単位の繰り返しからなる高分子構造を有するポリアダマンタンエーテルを用いることによって、分子レベルでの空間を利用して有機絶縁膜の単位体積当たりの分子数Nを小さくすることができ、それによって、有機絶縁膜の誘電率を低減することができる。

【化1】



但し、R<sub>1</sub>は、Hまたは、炭素数が1～3の炭化水素及び不飽和結合を有する置換基  
nは自然数

なお、置換基R<sub>1</sub>は、図1における水素原子2の一部を置き換えたものでも良いし、或いは、全てを置き換えたものでも良く、全てが水素原子2の場合も含むものである。

【0018】また、アダマンタンは、図1に示すように炭素原子1が全て単結合、即ち、飽和結合しているため耐熱性に優れ、成膜プロセス等における熱処理温度に耐えることができるという特徴があるほか、上記一般式に示したアダマンタンエーテル付格は耐熱性にすぐれるアダマンタン環を酸素を介して結合したものであり、溶媒への溶解性も良好であるため、基板上への塗布性にも優れている。

【0019】また、ゲル・パーミエション・クロマトグラフィー（GPC）によって測定したポリアダマンタンエーテルの重量平均分子量は、1000未満の場合には塗膜形成性がないか或いは300℃以上の熱処理で蒸発するという問題があり、一方、500、000を超える塗布溶剤に対する溶解性が低下するので、1000以上500、000以下が望ましい。

【0020】また、本発明においては、ポリアダマンタンエーテルを製造するに際して、アダマンタンフェノール化合物をモノマとし、このモノマと酸性触媒を含む反応溶液を加熱して脱水重合させることを特徴とする。

【0021】また、本発明においては、この様な有機絶縁膜を半導体装置の前開絶縁膜として用いることを特徴とするものであり、特に、配線層及びビアとして選択エッチングが可能なガスが無いために微細加工が困難なCuを主成分とするCu系導電材料を用いた場合には、CMP法を用いた埋込配線膜とすることが好適であり、その際には、ビアもCMP法によって埋め込むことが好適である。また、本発明は、有機絶縁膜をCu拡散に対するバリア膜として用いることを特徴とする。

【0022】上述の様な低誘電率で耐熱性の高い有機絶縁膜を用いることによって半導体装置における信号遅延を抑制することができ、特に、配線層及びビアとしてCu系導電性材料を用いた場合には、配線抵抗の低下も実現することができるので、寄生容量の低下と併せてさらなる信号遅延の抑制が可能になる。

【0023】さらに、アダマンタンは、イオン結合性が非常に低いために、イオンとして拡散するCuに対する障壁機能性、即ち、バリア性に優れるので、TiNやTa<sub>2</sub>N等のバリアメタルを用いることなく或いはバリアメタルをより薄層化しても配線層或いはビアを形成することが可能になり、それによって、配線層幅を狭めることがないので、配線抵抗の上昇を抑制して高速化に寄与することができる。

【0024】また、本発明は、上記の有機絶縁膜材料を基板上に塗布したのち、120℃～350℃の温度で第1の熱処理を行い、次いで、酸素が100ppm以下の不活性ガス雰囲気中で、250℃～450℃の温度で第2の熱処理を行うことによって塗布被膜を固化させることを特徴とする。

【0025】この様に、有機絶縁膜材料を用いて有機絶縁膜を形成する際には、溶剤を飛ばす乾燥工程である第1の熱処理工程と、架橋処理である第2の熱処理工程が必要になる。また、第1の熱処理工程において、120℃未満であると溶剤乾燥が不十分となり、350℃を超えると酸化によって分解するので、120℃～350℃の範囲が好適である。

【0026】また、第2の熱処理工程においては、250℃未満であると架橋反応が起らず、450℃を越えると熱分解するので、250℃～450℃の範囲が好適である。なお、架橋反応は酸化分解を抑制するために、酸素を極力含まない不活性ガス雰囲気中、例えば、酸素が100ppm以下の不活性ガス雰囲気中で行う必要がある。

100271

【発明の実施の形態】ここで、本発明の実施の形態にお 30  
ける好適な手順を説明する。

①ポリアダマンタンエーテルの合成：モノマであるヒドロキシアダムantan化合物を溶剤に溶解し、酸性触媒の存在下で、脱水重合することによって合成する。例えば、モノマ1molに対して酸性触媒を0.01~0.1molを添加した状態で、60~120℃の温度で、1~2時間の加熱処理によって重合反応を行う。

【0028】この場合に用いるアダマンタンフェノール化合物としては、例えば、1, 3ジヒドロキシアダマンタン、1, 4ジヒドロキシアダマンタン、1, 3ジヒド※40  
硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

1. 3ジヒドロキシアダマンタンをトルエンに溶解させ仕込んだのち、反応系内を、例えば、80℃に加熱し、2時間攪拌しながら脱水重合反応を行って、ポリアダマンタンエーテルを合成する。

【0034】次いで、室温まで冷却したのち攪拌を停止し、次いで、分液ロートによって下層に溜まった硫酸を除去したのち、純水によって、例えば、5回繰り返し洗浄して残留硫酸を除去する。

【0035】次いで、洗浄したポリマをメタノール中に 50

\* ロキシ-5-メチルアダマンタンが挙げられる。また、溶剤としてはアダマンタンフェノール化合物の溶解度の高いトルエン或いはベンゼン等の芳香族炭化水素が挙げられる。また、酸としては、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{SbF}_6$ 、 $\text{HAsF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  等が挙げられ、収率が高い点で $\text{H}_2\text{SO}_4$  が好適である。

【0029】② ポリマの精製：上記①の工程で得られたポリマを、メタノール、イソプロピルアルコール等の貧溶媒中で滴下してポリマを再沈澱させ、再沈澱で得たポリマを再びトルエン或いはベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤に溶解させ、再び再沈澱させる工程を繰り返すことによって、ポリマを精製する。

【0030】次いで、この様にして得た精製されたポリマを用いた有機絶縁膜の形成工程を説明する。

③ポリマの塗布：ポリマを塗布溶媒に溶解したのち、基板上にスピンコート法によって塗布する。この場合の塗布溶媒としては、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等が挙げられる。

【0031】④塗布被膜の乾燥工程：基板上に塗布した塗布被膜を、120℃～350℃の温度で熱処理を行うことによって、塗布被膜中の溶剤を飛ばして乾燥させる。この乾燥工程において、120℃未満であると溶剤乾燥が不十分となり、350℃を越えると酸化によって分解するので、120℃～350℃の範囲が好適である。

【0032】⑤乾燥被膜の架橋工程：乾燥した被膜を、酸素を極力含まない不活性ガス雰囲気中、例えば、酸素が100ppm以下の窒素ガス雰囲気中で、250℃～450℃の温度で熱処理を行うことによって、架橋反応させて乾燥被膜を固化させる。この架橋工程においては、250℃未満であると架橋反応が起こらず、450℃を超えると熱分解するので、250℃～450℃の範囲が好適である。

【0033】次に、上記の事項を前提として、本発明の具体的な実施例を説明する。まず、図2乃至図4を参照して本発明の第1の実施例を説明する。

(第1の実施例) まず、攪拌機及び温度計を備えたフラスコ中に、

0.01 mol

0.1 mol

落下して再沈澱することによってトルエンを除去したのち、凍結乾燥において蒸発しやすいベンゼンに溶解させて凍結乾燥することによって、精製されたポリマを得た。なお、このポリマの重量平均分子量は、GPCで測定したところ、約25,000であり、また、収率は約38%であった。

【0036】图2 (a) 参照

次いで、精製されたポリマを塗布溶剤となるシクロヘキ

サノン中に溶解させることによって、例えば、20重量%のポリマー溶液からなる絶縁膜形成用塗布液を調整し、この絶縁膜形成用塗布液をスピニングコートを用いてシリコン基板11上に、約400nm塗布して塗布被膜12を得る。

【0037】図2(b)参照

次いで、ホットプレートを用いて120℃～350℃、例えば、250℃において2分間の熱処理を行うことによって被膜中のシクロヘキサノン蒸発させて乾燥被膜13を得る。

【0038】図2(c)参照

次いで、酸素濃度が100ppm以下、例えば、50ppmの酸素ガス雰囲気14中で、250℃～450℃、例えば、400℃で30分間で熱処理を行ってポリマを架橋反応させることによって有機絶縁膜15が得られる。

【0039】次に、得られた有機絶縁膜15の誘電率を測定するために、有機絶縁膜15上に $\phi=1\text{mm}$ のAu電極を形成し、容量・電圧特性から1MHzにおける誘電率を算出した結果、 $\epsilon_r=2.35$ であった。

【0040】これは、有機絶縁膜15の基本骨格を構成するアダマンタンが、図1に示すように嵩高い立体的な分子構造を有しているため、分子レベルで低密度化して誘電率が低下するためである。

【0041】図3参照

図3は、上記の有機絶縁膜の誘電率の経時変化の説明図であり、25℃、60%RHの大気雰囲気中で7日間放置した場合の誘電率の経時変化を示す図であり、比較のために、TEOS（テトラエトキシシラン）を用いたゾルゲル法により形成した無機SiO<sub>2</sub>（スピニングガラス）膜の経時変化も併せて示している。

【0042】図から明らかなように、本発明の有機絶縁膜においては誘電率が殆ど変化しないのに対して、無機SiO<sub>2</sub>膜は誘電率が上昇することが理解される。これは、有機絶縁膜が極性の低いポリマからなるため、耐湿性が高く、したがって、吸湿による誘電率の経時変化が発生しないものである。

【0043】図4参照

図4は、上記の有機絶縁膜15上にスパッタリング法によって膜厚が50nmのCu膜を形成したのち、Arイオンでスパッタを行いながらXPS法によってC原子、Cu原子の深さ方向の組成分布を測定した結果を示した図であり、比較のために、TEOSを用いたゾルゲル法により形成した無機SiO<sub>2</sub>膜上に50nmのCuを設けて同様の測定を行った結果を示したものである。

【0044】図から明らかなように、本発明においては、スパッタ時間、即ち、エッチング時間が50分を越ええるとCu濃度は大幅に減少し、60分を過ぎると5%以下になり、Cuの拡散が抑制されていることが理解される。一方、無機SiO<sub>2</sub>膜の場合には、エッチング時間が60分を越えてもCu濃度は20%程度であり、Cu

の拡散が顕著に発生していることが理解される。

【0045】これは、図1のアダマンタンの構成から明らかなように、本発明の有機絶縁膜15はイオン結合性が非常に低いために、イオンとして拡散するCuに対してバリア機能を有しているためである。

【0046】次に、本発明の有機絶縁膜を加熱昇温脱ガス分析装置により脱ガス分析を行った結果、ポリマの分解に伴う脱ガスが420℃まで見られなかった。これは、アダマンタン環は全てが飽和結合で構成されているので、原子間の結合が強固であり、したがって、アダマンタン環を酸素を介して結合したポリアダマンタンエーテルからなる有機絶縁膜の熱分解温度は高く、耐熱性が良好であるためである。

【0047】次に、図5乃至図7を参照して、本発明の有機絶縁膜を半導体集積回路装置の層間絶縁膜に用いた一例である本発明の第2の実施例を説明する。

図5(a)参照

まず、従来の通常の工程によって、p型シリコン基板21に選択酸化法を用いて素子分離酸化膜22を形成したのち、ゲート絶縁膜23、ゲート電極24、及び、SiN保護膜26からなるゲート構造体を形成し、サイドウォール25をマスクとしてAsイオンを注入することによってn型ソース・ドレイン領域27を形成する。なお、図示・説明を簡単にするためにLDD領域の形成工程等は省略する。

【0048】次いで、全面に、厚さが、例えば、1 $\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>膜28を堆積させて層間絶縁膜としたのち、後のCMP（化学機械研磨）工程において研磨ストップとなるSiN膜29を、例えば、100nmの厚さに堆積させる。

【0049】次いで、n型ソース・ドレイン領域27に達するビアホールを形成したのち、スパッタ法を用いて全面に、厚さが、例えば、50nmのTa<sub>2</sub>N膜30を堆積させてバリアメタルとし、次いで、同じく、スパッタ法によってWを厚く堆積させたのち、CMP法によってSiN膜29が露出するまで研磨することによって、Wビア31を形成する。

【0050】図5(b)参照

次いで、上記の第1の実施例と同様にして形成したポリアダマンタンエーテルをシクロヘキサノンに溶解した塗布液をスピニングコートによって塗布し、上記の第1の実施例と全く同様に乾燥工程及び架橋工程を順次行うことによって厚さが、例えば、450nmで有機絶縁膜32を形成し、次いで、TEOS-NSG膜、即ち、SiO<sub>2</sub>膜33を、例えば、50nmの厚さに堆積させる。なお、このSiO<sub>2</sub>膜33もCMP工程におけるストップとなる。

【0051】図6(c)参照

次いで、CF<sub>4</sub>+CHF<sub>3</sub>を用いた反応性イオンエッチング(RIE)を施すことによってSiO<sub>2</sub>膜33をエ

ッチングしたのち、 $\text{SiO}_2$ 膜33をマスクとして $\text{O}_2$ を用いたRIEを施すことによって有機絶縁膜32をエッチングしてWビア31に達する配線層用溝を形成する。この場合、有機絶縁膜は完全有機膜であるので $\text{SiO}_2$ 等の無機膜とのエッチング選択比が大きくとれるため、誘電率の大きな $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を用いる必要がなくなる。

【0052】次いで、スパッタ法を用いて、全面に、厚さが、例えば、50nmの $\text{TaN}$ 膜34及び50nmの $\text{Cu}$ シード層35を順次堆積させたのち、 $\text{Cu}$ シード層35をメッキベース膜として電解メッキを行うことによ

って $\text{Cu}$ メッキ層36を600nmの厚さに成膜して配線層形成用溝を埋め込む。

【0053】図6(d)参照  
次いで、再び、CMP法によって $\text{SiO}_2$ 膜33が露出するまで $\text{Cu}$ メッキ層36、 $\text{Cu}$ シード層35、及び、 $\text{TaN}$ 膜34を研磨して除去することによって、 $\text{Cu}$ メッキ層36と $\text{Cu}$ シード層35とが一体になった $\text{Cu}$ 埋込配線層37を形成する。

【0054】図7(e)参照

次いで、上記の有機絶縁膜32と $\text{SiO}_2$ 膜33の製造工程と全く同様にして、厚さが、例えば、400nmの有機絶縁膜38、50nmの $\text{SiO}_2$ 膜39、400nmの有機絶縁膜40、及び、50nmの $\text{SiO}_2$ 膜41を順次成膜する。

【0055】次いで、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ を用いたRIE及び $\text{O}_2$ を用いたRIEを2度繰り返すことによって、有機絶縁膜38に $\text{Cu}$ 埋込配線層37に達するビアホールを形成するとともに、有機絶縁膜40に配線層用溝を形成したのち、スパッタ法を用いて、全面に、厚さが、例えば、50nmの $\text{TaN}$ 膜42、43及び50nmの $\text{Cu}$ シード層(図示せず)を順次堆積させ、次いで、厚さが1400nmの $\text{Cu}$ メッキ層(図示せず)を成膜して配線層形成用溝及びビアホールを埋め込む。

【0056】次いで、再び、CMP法によって $\text{SiO}_2$ 膜41が露出するまで $\text{Cu}$ メッキ層、 $\text{Cu}$ シード層、及び、 $\text{TaN}$ 膜42、43を研磨して除去することによって、 $\text{Cu}$ メッキ層と $\text{Cu}$ シード層とが一体になった $\text{Cu}$ 埋込配線層44、45を形成する。なお、この場合、 $\text{Cu}$ 埋込配線層44においては配線層とビアとが一体に形成される。

【0057】このような有機絶縁膜の形成工程、配線層用溝及びビアホールの形成工程、 $\text{Cu}$ 埋込配線層の形成工程を必要回数だけ繰り返すことによって多層配線構造を有する半導体集積回路装置が得られる。

【0058】この本発明の第2の実施例においては、 $\text{Cu}$ 埋込配線層を形成する層間絶縁膜としてポリアダマンタンエーテルを架橋反応させた有機絶縁膜を用いているので、耐熱性が高く、 $\text{TaN}$ 膜や $\text{Cu}$ シード層のスパッタ工程における熱によってガスが発生することがなく、したがって、 $\text{TaN}$ 膜や $\text{Cu}$ シード層の被着性を向上す

ることができる。

【0059】また、上述のように、本発明の有機絶縁膜の誘電率は2.35程度であるので隣接する配線層に起因する寄生容量を大幅に低減することができ、且つ、耐湿性が高く、誘電率が経時変化しないので、デバイス特性及び信頼性をより向上することができる。

【0060】また、上述のように本発明の有機絶縁膜は $\text{Cu}$ に対する耐拡散性に優れるので、 $\text{Cu}$ 埋込配線層から $\text{Cu}$ が層間絶縁膜中に拡散したり、さらには、シリコン基板中に拡散することがないので、リーク不良やデバイス特性の劣化が発生することがない。

【0061】なお、この第2の実施例においては、バリアメタルとなる $\text{TaN}$ 膜を50nm堆積させているが、これは、 $\text{TaN}$ 膜と $\text{Cu}$ シード層との密着性を改善させるためであるので、 $\text{TaN}$ をさらに薄くしても問題がないものであり、それによって、 $\text{Cu}$ 埋込配線層における $\text{Cu}$ の比率が増えるので微細化に伴う配線抵抗の上昇を抑制することができる。

【0062】以上、本発明の実施の形態及び各実施例を説明してきたが、本発明は実施の形態及び各実施例に記載された構成・条件に限られるものではなく、各種の変更が可能である。例えば、埋込配線を形成するために $\text{Cu}$ を用いているが、必ずしも純粋な $\text{Cu}$ である必要はなく、 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 等の $\text{Cu}$ 系導電体を用いても良いものであり、いずれにしても電解メッキが可能な $\text{Cu}$ を主成分とする $\text{Cu}$ 合金を用いても良いものである。

【0063】また、上記各実施例においては、バリアメタルとして、 $\text{TaN}$ を用いているが、 $\text{TiN}$ 等の他の高融点導電体を用いても良いものである。

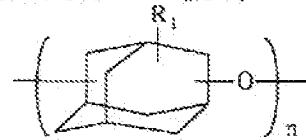
【0064】また、上記の各実施例においては、CMP法を用いた埋込配線層の形成工程として説明しているが、成膜後にパターニングを行う通常の配線層構造に対しても適用されるものであり、この場合にも、上下のバリアメタル層を薄くできるので配線抵抗の増加を抑制することができる。また、配線層の露出側面をバリアメタルで被覆しなくとも $\text{Cu}$ 等の拡散は防止されるので、配線層の露出側面においてはバリアメタルを省くことができる。

【0065】また、上記の各実施例においては、半導体装置の層間絶縁膜として用いているが、半導体装置に限られるものではなく、他の固体電子装置の層間絶縁膜として用いることができるのである。

【0066】さらには、半導体装置や固体電子装置を実装する多層配線構造実装回路基板の絶縁膜として用いても良いものであり、それによって、電子部品のアセンブリ工程における熱条件が緩和され、製品の信頼性が高まることになる。

【0067】(付記1) アダマンタン環同土を酸素を介して結合して構成されるポリアダマンタンエーテルからなることを特徴とする有機絶縁膜材料。

(付記2) 上記ポリアダマンタンエーテルが、下記の一般式で表される構造単位の繰り返しからなることを特\*



但し、 $R_1$ は、Hまたは、炭素数が1~3の炭化水素及び不飽和結合を有する置換基  
 $n$ は自然数

(付記3) 上記ポリアダマンタンエーテルの重畳平均分子量が、1000以上50000以下であることを特徴とする付記1または2に記載の有機絶縁膜材料。

(付記4) 付記1乃至3のいずれか1に記載の有機絶縁膜材料を用いて形成した有機絶縁膜を設けたことを特徴とする半導体装置。

(付記5) 上記有機絶縁膜に配線用溝を設けるとともに、前記配線用溝に表面が平坦な埋込配線層を設けたことを特徴とする付記4記載の半導体装置。

(付記6) 上記有機絶縁膜を多層に設けるとともに、埋込配線層間に接続するビアホールを設け、ビアホール内に埋込導電性ビアを設けたことを特徴とする付記5記載の半導体装置。

(付記7) 配線材料或いは埋込導電性ビアの少なくとも一方をCuを主成分とするCu系導電材料で構成するとともに、Cu系導電材料と有機絶縁膜とが直接接するように設けたことを特徴とする付記4乃至6のいずれか1に記載の半導体装置。

(付記8) アダマンタンフェノール化合物をモノマとし、このモノマと酸性触媒とを含む反応溶液を加熱して脱水重合させることによってポリアダマンタンエーテルとすることを特徴とする有機絶縁膜材料の製造方法。

(付記9) 付記1乃至3のいずれか1に記載の有機絶縁膜材料を基板上に塗布したのち、120℃~350℃の温度で第1の熱処理を行い、次いで、酸素が100ppm以下の不活性ガス雰囲気中で、250℃~450℃の温度で第2の熱処理を行うことによって塗布被膜を固化させることを特徴とする有機絶縁膜の形成方法。

#### 【0068】

【発明の効果】本発明によれば、ポリアダマンタンエーテルからなる有機絶縁膜材料を用い、この有機絶縁膜材料を架橋させて有機絶縁膜を構成しているので、炭素原子が飽和結合した密高いアダマンタンの分子構造を反映して、低誘電率で且つ耐湿性及び耐熱性に優れた絶縁膜となり、層間絶縁膜として用いた場合には、配線層間の寄生容量を大幅に低減することができるので、微細化に伴う信号遅延を抑制することができる。

【0069】また、本発明の有機絶縁膜はCuに対する耐拡散性に優れているので、SiN膜を必要とせず、また、バリアメタルを設ける場合にも、密着性を保つのに

\* 微とする付記1記載の有機絶縁膜材料。

#### 【化2】

必要最小限の厚さにすれば良いのでバリアメタルの膜厚の薄層化が可能になり、それによって、配線抵抗の増大を抑制することができ、上記の寄生容量の低減効果と相まって半導体集積回路装置等の微細化に伴う信号遅延を効果的に抑制することができるので、半導体集積回路装置のさらなる高集積化、高速化に寄与するところが大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】アダマンタンの分子構造を示す図である。

【図2】本発明の第1の実施例の製造工程の説明図である。

【図3】本発明の第1の実施例の有機絶縁膜の誘電率の経時変化の説明図である。

【図4】本発明の第1の実施例の有機絶縁膜の対Cu拡散効果の説明図である。

【図5】本発明の第2の実施例の途中までの製造工程の説明図である。

【図6】本発明の第2の実施例の図5以降の途中までの製造工程の説明図である。

【図7】本発明の第2の実施例の図6以降の製造工程の説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 炭素原子
- 2 水素原子
- 11 シリコン基板
- 12 塗布被膜
- 13 乾燥被膜
- 14 窒素ガス雰囲気
- 15 有機絶縁膜
- 21 p型シリコン基板
- 22 素子分離酸化膜
- 23 ゲート絶縁膜
- 24 ゲート電極
- 25 サイドウォール
- 26 SiN保護膜
- 27 n型ソース・ドレイン領域
- 28 SiO<sub>2</sub>膜
- 29 SiN膜
- 30 TaN膜
- 31 Wビア

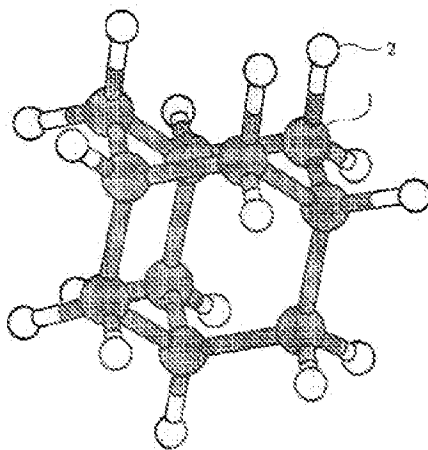


32 有機絶縁膜  
33 SiO<sub>2</sub>膜  
34 TaN膜  
35 Cuシード層  
36 Cuメッキ層  
37 Cu埋込配線層  
38 有機絶縁膜

\* 39 SiO<sub>2</sub>膜  
40 有機絶縁膜  
41 SiO<sub>2</sub>膜  
42 TaN膜  
43 TaN膜  
44 Cu埋込配線層  
\* 45 Cu埋込配線層

【図1】

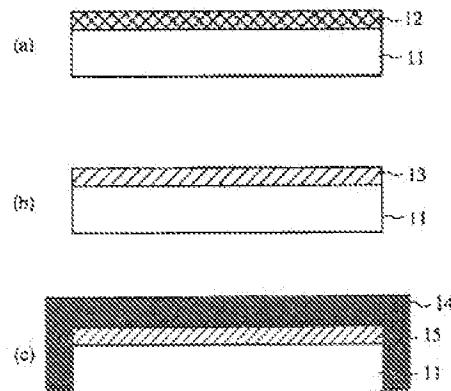
アダマンタンの分子構造を示す図



1: 炭素原子  
2: 水素原子

【図2】

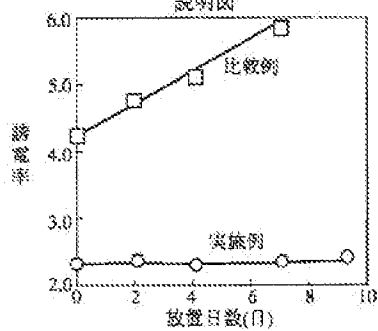
本発明の第1の実施例の製造工程の説明図



11: シリコン基板  
12: 塗布被膜  
13: 乾燥被膜  
14: 窒素ガス雰囲気  
15: 有機絶縁膜

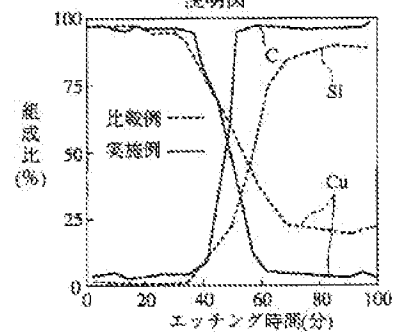
【図3】

本発明の第1の実施例の有機絶縁膜の誘電率の経時変化の説明図



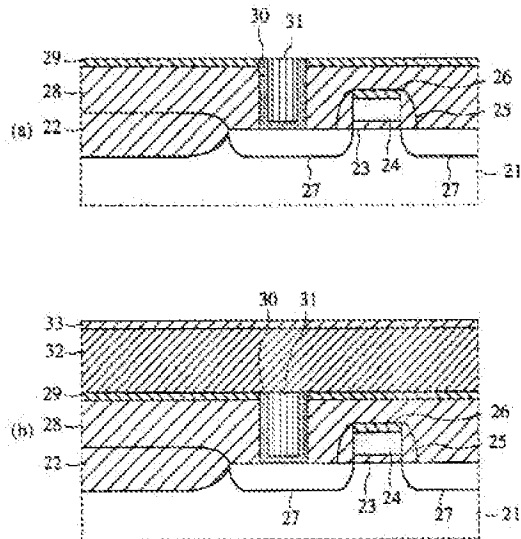
【図4】

本発明の第1の実施例の有機絶縁膜の対Cu拡散効果の説明図



【図5】

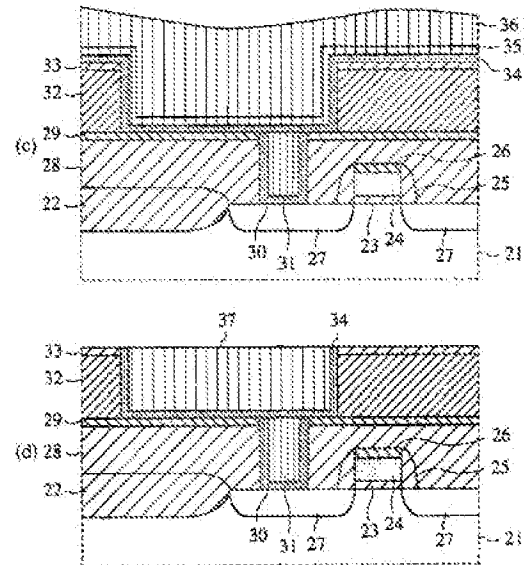
本発明の第2の実施例の途中までの製造工程の説明図



21: p型シリコン基板 26: SiN保護膜 30: TaN膜  
 22: 素子分離酸化膜 27: n型ソース・ドレイン領域 31: Wビア  
 23: ゲート絶縁膜 28: SiO<sub>2</sub>膜 32: 有機絶縁膜  
 24: ゲート電極 29: SiN膜 33: SiO<sub>2</sub>膜  
 25: サイドウォール 29: SiN膜

【図6】

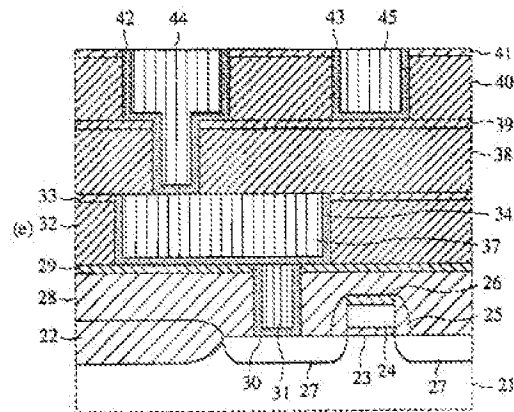
本発明の第2の実施例の図5以降の途中までの製造工程の説明図



21: p型シリコン基板 27: n型ソース・ドレイン領域 32: 有機絶縁膜  
 22: 素子分離酸化膜 28: SiO<sub>2</sub>膜 33: SiO<sub>2</sub>膜  
 23: ゲート絶縁膜 29: SiN膜 34: TaN膜  
 24: ゲート電極 29: SiN膜 35: Cuシード層  
 25: サイドウォール 30: TaN膜 36: Cuメッキ層  
 26: SiN保護膜 31: Wビア 37: Cu配線絶縁層

【図7】

本発明の第2の実施例の図6以降の製造工程の説明図



- |                  |                        |                        |
|------------------|------------------------|------------------------|
| 21: p型シリコン基板     | 28: SiO <sub>2</sub> 膜 | 38: 有機絶縁膜              |
| 22: 窒素分婁酸化膜      | 29: SiN膜               | 39: SiO <sub>2</sub> 膜 |
| 23: ゲート絶縁膜       | 30: TaN膜               | 40: 有機絶縁膜              |
| 24: ゲート電極        | 31: Wビア                | 41: SiO <sub>2</sub> 膜 |
| 25: サイドウォール      | 32: 有機絶縁膜              | 42: TaN膜               |
| 26: SiN保護膜       | 33: SiO <sub>2</sub> 膜 | 43: TaN膜               |
| 27: n型ソース・ドレイン領域 | 34: TaN膜               | 44: Cu配線配線層            |
|                  | 37: Cu配線配線層            | 45: Cu配線配線層            |

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/768

識別記号

F I  
H01L 21/90

ターム(参考)

S  
Q

(72)発明者 中田 義弘  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA21 BB01 BB02  
4J038 DF001 MA14 NA21 PA19  
PB09  
5F033 HH11 HH12 HH32 HH33 JJ19  
JJ32 JJ33 KK01 MM01 MM12  
MM13 NN06 NN07 PP15 PP27  
PP33 QQ09 QQ13 QQ25 QQ28  
QQ37 QQ48 RR04 RR06 RR21  
SS22 TT04 XX18 XX25 XX27  
XX28  
5F058 AA10 AC10 AF04 AG01 AH02  
5G305 AA07 AA14 AB10 AB24 AB40  
BA18 BA24 BA26 CA13 DA22